

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-145078

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

C 07 D 401/04  
A 01 N 43/08  
43/10  
43/36  
43/40  
C 07 D 207/34  
405/04  
409/04

## 識別記号

2 0 7  
B  
B  
A  
C  
1 0 1  
2 0 7  
2 0 7

## 庁内整理番号

8829-4C  
8930-4H  
8930-4H  
8930-4H  
8930-4H  
7019-4C  
8829-4C  
8829-4C

⑬ 公開 平成4年(1992)5月19日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全11頁)

⑭ 発明の名称 ビロールジカルボン酸誘導体および除草剤

⑮ 特 願 平2-265232

⑯ 出 願 平2(1990)10月4日

⑰ 発 明 者 石 川 弘 道 神奈川県厚木市旭町5丁目40番12号  
⑰ 発 明 者 森 田 健 神奈川県平塚市高村203番地 高村団地16-708  
⑰ 発 明 者 中 村 俊 基 神奈川県厚木市戸田2385番地 北興化学寮  
⑰ 発 明 者 吉 沢 裕 和 神奈川県厚木市戸田2385番地 北興化学寮  
⑰ 出 願 人 北興化学工業株式会社 東京都中央区日本橋本石町4丁目4番20号

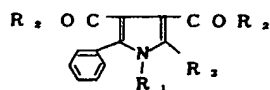
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ビロールジカルボン酸誘導体および除草剤

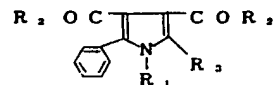
## 2. 特許請求の範囲

## 1) 一般式



(式中、R<sub>1</sub>は水素原子、低級アルキル基、フェニル低級アルキル基を示し、R<sub>2</sub>はヒドロキシル基、低級アルコキシ基、低級アルキルチオ基、 $\text{N} \begin{smallmatrix} \text{R}_4 \\ \text{R}_5 \end{smallmatrix}$  (式中、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>は同一または相異なってもよい水素原子、低級アルキル基、2,6-ジエチルフェニル基を示す。)を示し、R<sub>3</sub>はビリジル基、チエニル基、フリル基、トリフルオロメチル基を示す。)で表わされるビロールジカルボン酸誘導体。

## 2) 一般式



(式中、R<sub>1</sub>は水素原子、低級アルキル基、フェニル低級アルキル基を示し、R<sub>2</sub>はヒドロキシル基、低級アルコキシ基、低級アルキルチオ基、 $\text{N} \begin{smallmatrix} \text{R}_4 \\ \text{R}_5 \end{smallmatrix}$  (式中、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>は同一または相異なってもよい水素原子、低級アルキル基、2,6-ジエチルフェニル基を示す。)を示し、R<sub>3</sub>はビリジル基、チエニル基、フリル基、トリフルオロメチル基を示す。)で表わされるビロールジカルボン酸誘導体を活性成分として含有することを特徴とする除草剤。

## 3. 発明の詳細な説明

## 発明の目的

## 産業上の利用分野

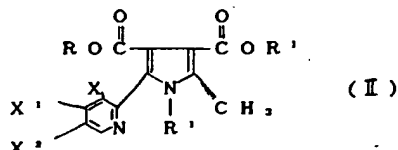
本発明は、新規なビロールカルボン酸誘導体に関する。より詳しくは、後記一般式(I)で表わされる新規なビロールジカルボン酸誘導体、なら

びに当該誘導体を活性成分として含有することを特徴とする除草剤に関するものである。したがって、本発明は化学工業ならびに農業、特に農薬製造分野で有用である。

#### 従来の技術

これまで、後記一般式 (I) の化合物に近似化学構造を有する化合物はいくつか知られている。例えば、下記の (II) 式化合物がイギリス特許第 2194788 号公報、(III) 式化合物がイギリス特許第 221480 号公報などに開示され、これらの化合物が除草活性を有するとの記載がある。

#### (II) 式化合物



(R, R' は独立してアルケニル基、アルキニル基あるいはハロゲン化アルキル基を示し、X、

基、ジアルキルホウ素基、アルキルカルボニル基を示す。)

しかしながら、本発明のピロールジカルボン酸誘導体はこれまでに文献に記載されておらず、新規化合物である。

#### 発明が解決しようとする課題

本発明化合物に化学構造上近似の化合物、例えば 2-メチル-5-ビリジルピロールカルボン酸誘導体は後記の試験例に示したとおり除草効果と被害の点から除草剤として実用上必ずしも満足すべきものではない。

本発明はこれらの公知化合物に代わり、水稲用除草剤および畑作用除草剤としてより優れた除草活性と安全性を有する新規な除草剤を提供することにある。

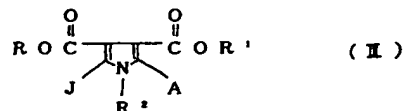
#### 発明の構成

##### 課題を解決するための手段

本発明者らは、上記の目的を達成するために数多くのピロールジカルボン酸類を合成し、それらの有用性について鋭意検討した。その結果、後記

X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup> はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、モノもしくはジアルコキシアルキル基、ジフルオロメトロキシ基、アルキルチオ基、アミノ基、モノもしくはジアルキルアミノ基、シアノ基、ニトロ基を示し、R<sub>2</sub> は水素原子、ヒドロキシメチル基、ジアルキルホウ素基、アルキルカルボニル基、アルキルカルボニルオキシアルキル基、アルキルオキシカルボニルチオ基、フェニルオキシカルボニルチオ基を示す。)

#### (III) 式化合物



(R および R' は、おのおの独立してアルキル基、モノもしくはポリハロゲン化アルキル基、アルケニル基、アルキニル基を示し、A は C、~C。アルキル基を示し、J は窒素原子を含むヘテロ環を示し、R<sup>2</sup> は水素原子、ヒドロキシメチル

ピロールジカルボン酸誘導体が文献未記載の新規化合物であり、高い除草活性と安全性を有し、上記目的を達成するものであることを見出した。

したがって、第 1 の本発明の要旨とするところは次の一般式 (I)



(式中、R<sub>1</sub> は水素原子、低級アルキル基、フェニル低級アルキル基を示し、R<sub>2</sub> はヒドロキシル基、低級アルコキシ基、低級アルキルチオ基、 $\begin{smallmatrix} R_4 \\ | \\ N \\ | \\ R_5 \end{smallmatrix}$  (式中、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub> は同一または相異なってもよい水素原子、低級アルキル基、2,6-ジエチルフェニル基を示す。)を示し、R<sub>3</sub> はビリジル基、チエニル基、フリル基、トリフルオロメチル基を示す。)で表わされるピロールジカルボン酸誘導体にある。

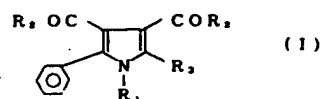
低級アルコキシ基のアルキル基および低級アルキル基とは直鎖状であっても分岐状であってもよい。また、低級とは炭素数 1~6 を意味する。

また第2の本発明の要旨とするところは、上記一般式(1)のピロールジカルボン酸誘導体を活性成分として含有することを特徴とする除草剤にある。

次に本発明の一般式(1)の化合物の代表的な具体例を第1表に示す。

なお、本発明化合物Noは以下の実施例、試験例でも参照される。








第 1 表



置換基 化合物No	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	物 性 値
1	-H	-OH		m.p. 177~180 °C
2	-H	-OCH <sub>3</sub>		m.p. 132~135 °C
3	-H	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		m.p. 175~178 °C
4	-H	-SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> n		n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5251
5	-H	-N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>		n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5303
6	-H			m.p. 230~234 °C
7	-H	-OCH <sub>3</sub>		n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5224
8	-H	-SfC <sub>2</sub> H <sub>7</sub> n		n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5264
9	-H	-N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>		n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5310

置換基 化合物No	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	物 性 値
10	-H	-OCH <sub>3</sub>		n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5237
11	-H	-OCH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> -	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5186
12	-CH <sub>3</sub>	-OH		m.p. 235~237 °C
13	-CH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>		m.p. 114~116 °C
14	-CH <sub>3</sub>	-SCH <sub>3</sub>		m.p. 156~158 °C
15	-CH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>		n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5230
16	-CH <sub>3</sub>			n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5430
17	-CH <sub>3</sub>	-N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>		n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5336
18	-CH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>		m.p. 75~78 °C
19	-CH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> -	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5196
20	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>		n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5402
21	-C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> n	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> -	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5226

置換基 化合物No	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	物 性 値
22	-C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> i	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CF <sub>3</sub> -	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5240
23	-C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> n	-N(C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>		n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5410
24	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-SC <sub>2</sub> H <sub>7</sub> n		n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5364
25	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> n	-NH <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> -	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5447
26	-CH <sub>2</sub> -	-OCH <sub>3</sub>		m.p. 104~106 °C
27	-CH <sub>2</sub> -	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> n		n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5341
28	-CH <sub>2</sub> -	-OC <sub>2</sub> H <sub>7</sub> n		n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5370
29	-CH <sub>2</sub> -	-SCH <sub>3</sub>		n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5352
30	-CH <sub>2</sub> -	-OCH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> -	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5289
31	-CH <sub>2</sub> -	-NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CF <sub>3</sub> -	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5357
32	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5366
33	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CF <sub>3</sub> -	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5308

置換基 化合物No	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	物 性 値
3 4	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - 	-NH-  C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1.5406
3 5	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - 	-NHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> n		n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1.5387
3 6	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - 	-SCH <sub>3</sub>		n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1.5360

## 作用

本発明の一般式 (I) の化合物は、新規化合物である。そして、この一般式 (I) の化合物は水田あるいは畑作地における各種雑草を防除するための活性成分として作用する。

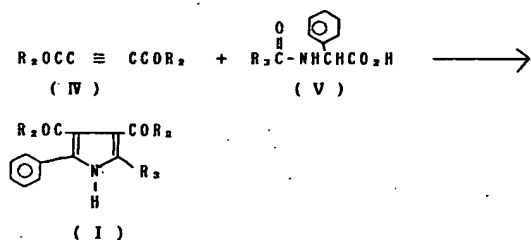
次に本発明化合物の製造法について説明する。

## 実施例 本発明化合物の製造法

第1の本発明による一般式 (I) の化合物の製造は、次に説明する3つの方法、すなわち方法 (A)、方法 (B)、または方法 (C) によって行い得る。

## 方法 (A)

一般式 (I) で R<sub>1</sub> が水素原子で R<sub>2</sub> が低級アルコキシ基の化合物 (I)' は、一般式 (IV) で示されるアセチレンジカルボン酸エステル誘導体に一般式 (V) で示される N-アシルフェニルグリシン誘導体を反応させることにより製造できる。



(式中、R<sub>2</sub> は前記に同じである。)

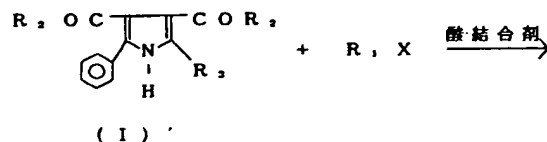
この環化反応は通常有機溶媒中で行う。使用できる溶媒としてはベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素類、無水酢酸、無水プロピオン酸などのカルボン酸無水物などであり、好ましくは無水酢酸である。反応温度は通常室温から溶媒の沸点までであるが、好ましくは100℃以上である。

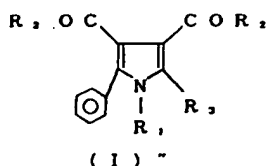
反応終了後は水とベンゼン、トルエン、テトラヒドロフラン、クロロホルムなどの有機溶媒を加えて目的物を分取し、溶媒を留去することによって本発明化合物を得ることができる。この方法による製造例を実施例1～2に示した。なお出発原料である (IV) 式化合物は公知化合物であ

り、(V) 式化合物は公知化合物または公知化合物と類似の方法、例えば、ケミカルペリヒテ (Chem. Ber.) 第103巻、第2356頁～2367頁 (1970年) に記載の製造法に準じ、対応するカルボン酸ハライドとフェニルグリシンとの反応により容易に製造できる。

## 方法 (B)

一般式 (I) で R<sub>1</sub> が低級アルキル基、フェニル低級アルキル基で R<sub>2</sub> が低級アルコキシの化合物 (I)' は方法 (A) で得られた化合物 (I)' と低級アルキルハライドあるいはフェニル低級アルキルハライドとを反応させることにより製造できる。





(式中、 $R_1$  は前記と同じであり、 $X$  はハロゲン原子を示す。)

この反応は通常有機溶媒中で行う。使用できる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、ヘキサンなどの炭化水素類、エチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類、アセトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、アセトニトリル、プロピオニトリルなどのニトリル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどである。

酸結合剤としては、水酸化ナトリウム、炭酸カリウムなどの無機塩基、あるいはトリエチルアミン、ピリジンなどの有機塩基が使用できる。

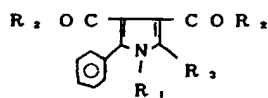
反応は室温でも進行するが、溶媒の沸点までの

範囲で加温することにより、反応時間を短縮できる。

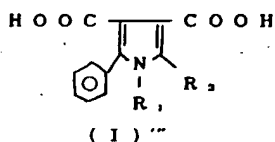
反応終了後は水とベンゼン、トルエン、テトラヒドロフランなどの有機溶媒を加えて目的物を分取し、溶媒を留去することによって、本発明化合物を得ることができる。方法(B)による製造例を実施例3~4に示した。

#### 方法(C)

一般式(I)で $R_2$ がヒドロキシル基、低級アルキルチオ基、 $\text{N} \begin{smallmatrix} R_4 \\ R_5 \end{smallmatrix}$  ( $R_4$ 、 $R_5$  は前記と同じ)である化合物(I)'は方法(A)あるいは方法(B)により得た一般式(I)の $R_2$ が低級アルコキシである化合物(I)"あるいは(I)"を加水分解すること、さらに加水分解物を酸ハロゲン化物(VI)した後、低級アルキルメルカプタンあるいはアンモニア、低級アルキルアミン、2,6-ジエチルアニリンと反応させることにより製造できる。

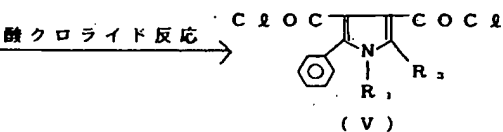


(I)' あるいは (I)''

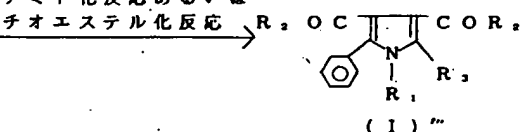


((I)', (I)'' 式中、 $R_1$ 、 $R_2$  は前記と同じ、 $R_2$  は低級アルコキシ基を示す。)

((I)''' 式中、 $R_1$ 、 $R_2$  は前記と同じ。)



アミド化反応あるいは  
チオエステル化反応



((V) 式中、 $R_1$ 、 $R_2$  は前記と同じ。)

((I)''' 式中、 $R_1$ 、 $R_2$  は前記と同じであり、 $R_2$  は低級アルキルチオ基、 $\text{N} \begin{smallmatrix} R_4 \\ R_5 \end{smallmatrix}$  (式中、 $R_4$ 、 $R_5$  は前記と同じである。))

この加水分解反応は通常有機溶媒中、水中あるいは水と有機溶媒の混合溶媒中で酸あるいはアルカリを使用して行う。使用できる溶媒としては、アルコール類、エーテル類、水などがある。使用できる酸としては、塩酸、硫酸などの鉱酸類があり、また使用できるアルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどがある。

処理法としては酸を用いて加水分解した場合は反応後ベンゼン、トルエン、クロロホルムなどの有機溶媒を加え、適宜水洗して目的物を分取し、溶媒を留去する。またアルカリを用いて加水分解した場合は、反応終了後、塩酸などの酸を加えて酸性とし、ベンゼン、トルエン、クロロホルムなどの有機溶媒を加え、適宜水洗して目的物を分取し、溶媒を留去する。上記の酸クロライド反応は加水分解反応により得られる化合物(I)'''の

ルボキシル誘導体と塩化チオニルなどとの反応により行い得る。この反応に使用できる溶媒としては、ベンゼン、トルエンなどの炭化水素類、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素類などがある。一般式(V)の酸ハロゲン化物とアミン類あるいはチオール類とのアミド化反応あるいはチオエステル化反応は通常有機溶媒中で酸結合物を用いて行う。使用できる溶媒としては、ベンゼン、トルエンなどの炭化水素類、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素などがある。

酸結合物としてはトリエチルアミン、ピリジンなどの有機塩基が使用できる。

方法(C)による製造例を実施例5~6に示した。

**実施例1** 2-(3-ビリジル)-5-フェニル  
-ビロール-3, 4-ジカルボン酸ジ  
メチルエステル(化合物No 2)の製造  
(方法(A))

アセチレンカルボン酸ジメチルエステル 7.  
1 gとN-ニコチノイルフェニルグリシン 12

にて精製すると無色油状物となり、 $n_D^{25} = 1.5$   
186を示した。

**実施例3** 1-ベンジル-2-(3-ビリジル)  
-5-フェニル-3, 4-ジカルボン  
酸ジメチルエステル(化合物No 26)  
の製造(方法(B))

実施例1で得た2-(3-ビリジル)-5-  
フェニル-3, 4-ジカルボン酸ジメチルエス  
テル(化合物No 2) 6.7 gとベンジルクロライド  
2.6 gをジメチルホルムアミド 100 mlに  
溶解し、水素化ナトリウム 500 mgを加え、  
80℃にて2時間攪拌した。冷却後、トルエンと  
水を加え、有機層を分取した。水洗後、減圧にて  
溶媒を留去すると標記化合物が淡褐色油状物とし  
て8.0 g得られた。これをシリカゲルカラムク  
ロマトグラフィーにて精製すると白色結晶とな  
り、融点 104-106℃を示した。

8 gおよび無水酢酸 150 mlの混合物を1  
40℃で1時間攪拌した。冷却後、無水酢酸を減  
圧下に留去し、トルエンと水を加え、有機層を分  
取した。水洗後、減圧下にて溶媒を留去すると標  
記化合物が褐色油状物として10.0 g得られ  
た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー  
にて精製すると白色結晶となり、融点132-  
135℃を示した。

**実施例2** 2-トリフルオロメチル-5-フェニ  
ル-ビロール-3, 4-ジカルボン酸  
ジメチルエステル(化合物No 11)の  
製造(方法(A))

アセチレンジカルボン酸ジメチルエステル 7.  
1 gとN-トリフルオロアセチルフェニルグリ  
シン 12.4 gおよび無水酢酸 150 mlの  
混合物を140℃で2時間攪拌した。冷却後、無  
水酢酸を減圧下に留去し、トルエンと水を加え、  
有機層を分取した。水洗後、減圧下にて溶媒を留  
去すると標記化合物が褐色油状物として12.9 g  
得られた。これをシリカゲルクロマトグラフィー

**実施例4** 1-メチル-2-(2-チエニル)-  
5-フェニル-3, 4-ジカルボン酸  
ジメチルエステル(化合物No 18)の  
製法(方法(B))

方法(A)により製造した2-(2-チエニ  
ル)-5-フェニル-3, 4-ジカルボン酸ジメ  
チルエステル(化合物No 10) 6.8 gとヨウ化  
メチル 3.0 gと炭酸カリ 3.0 gおよびジ  
メチルスルホキシド 100 mlの混合物を60  
℃で3時間攪拌した。冷却後、水とトルエンを加  
え、有機層を分取した。水洗後、減圧にて溶媒を  
留去すると標記化合物が淡褐色油状物として6.  
5 g得られた。これをシリカゲルカラムクロマト  
グラフィーにて精製すると白色結晶となり、融点  
75-78℃を示した。

**実施例5** 2-(3-ビリジル)-5-フェニル  
-ビロール-3, 4-ジカルボン酸  
(化合物No 1)の製法(方法(C))

実施例1で製造した2-(3-ビリジル)-5-  
フェニル-ビロール-3, 4-ジカルボン酸ジ

メチルエステル(化合物No 2) 6.7 g、水酸化ナトリウム 2.0 g、エタノール 5.0 mlと水 5.0 mlの混合物を70℃で1時間攪拌した。冷却後、水 5.0 ml、クロロホルム 10.0 mlを加え、次いで1規定塩酸 5.5 mlで酸性とした。クロロホルム層を分取し、減圧にて溶媒を留去すると標記化合物が白色結晶として6.0 g得られた。これをヘキサン、アセトン混合溶媒で再結晶すると、融点177-180℃を示した。

**実施例6** 2-(3-ビリジル)-5-フェニル-1H-ピロール-3,4-ジ(N-2,6-ジエチルフェニル)カルボキサミド(化合物No 6)の製造(方法(C))

実施例5で製造した2-(3-ビリジル)-5-フェニル-ピロール-3,5-ジカルボン酸(化合物No 1) 6.2 gと塩化チオニル 8 g、触媒量のビリジンおよびベンゼン 100 mlの混合物を60-70℃で1時間攪拌した。冷却後、過剰の塩化チオニルとベンゼンを減圧下に留去し

ナイト、クレイ、モンモリロナイト、タルク、珪藻土、雲母、パーミキュライト、石膏、炭酸カルシウム、リン灰石、ホワイトカーボン、消石灰、珪砂、磁安、尿素など)、植物質粉末(大豆粉、小麦粉、木粉、タバコ粉、デンプン、結晶セルロースなど)、高分子化合物(石油樹脂、ポリ塩化ビニル、ケトン樹脂、ダンマルガムなど)、アルミナ、ケイ酸塩、錯重合体、高分散性ケイ酸、ワックス類などが挙げられる。また、液体担体としては、水、アルコール類(メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、iso-プロピルアルコール、ブタノール、エチレングリコール、ベンジルアルコールなど)、芳香族炭化水素類(トルエン、ベンゼン、キシレン、エチルベンゼン、メチルナフタレンなど)、ハロゲン化炭化水素類(クロロホルム、四塩化炭素、ジクロルメタン、クロルエチレン、モノクロルベンゼン、トリクロルフルオルメタン、ジクロルフルオルメタンなど)、エーテル類(エチルエーテル、エチレンオキシド、ジオキサン、テトラヒド

た。この残渣と2,6-ジエチルアニリン 6.0 g、トリエチルアミン 4.1 g、クロロホルム 100 mlの混合物に氷水冷下3℃にて滴下した。滴下後、室温下で1時間攪拌した。この後、水 100 mlを加えてクロロホルム層を分取した。水洗後、減圧下に溶媒を留去すると標記化合物が淡黄色結晶として11.0 g得られた。これをトルエン、アセトン混合溶媒で再結晶すると白色結晶となり、融点230-234℃を示した。

**(実施例) 除草剤の製剤化方法**

第2の本発明の除草剤は、前記した一般式(I)の化合物を慣用の処方により、乳剤、水和剤、液剤、フロアブル(ゾル)剤、粉剤、ドリフトレス(DL)粉剤、粒剤、微粒剤、錠剤などの適宜の形態として調製できる。ここに使用される担体としては、農薬用薬剤に常用されるものならば固体または液体のいずれでも使用でき、特定のものに限定されるものではない。例えば、これら担体としては、鉱物質粉末(カオリン、ベント

ロフランなど)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン、イソホロンなど)、エステル類(酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールアセテート、酢酸アミルなど)、酸アミド類(ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど)、ニトリル類(アセトニトリル、プロピオニトリル、アクリロニトリルなど)、スルホキシド類(ジメチルスルホキシドなど)、アルコールエーテル類(エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなど)、脂肪族または脂環式炭化水素類(n-ヘキサン、シクロヘキサンなど)、工業用ガソリン(石油エーテル、ソルベントナフサなど)、石油留分(パラフィン類、灯油、軽油など)などが挙げられる。

また、乳剤、水和剤、フロアブル剤などの製剤に際して、乳化、分散、可溶化、湿潤、発泡、潤滑、拡張などの目的で各種の界面活性剤(または乳化剤)が使用される。このような界面活性剤と

しては、非イオン型（ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステルなど）、陰イオン型（アルキルベンゼンスルホネート、アルキルスルホサクシネート、アルキルサルフェート、ポリオキシエチレンアルキルサルフェート、アリアルスルホネートなど）、陽イオン型（アルキルアミン類（ラウリルアミン、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルジメチルベンジルアンモニウムクロライドなど）、ポリオキシエチレンアルキルアミン類）、両性型（カルボン酸（ベタイン型）、硫酸エステル塩など）などが挙げられるが、もちろんこれらの例示のみに限定されるものではない。

また、これらのほかにポリビニルアルコール（PVA）、カルボキシメチルセルロース（CMC）、アラビアゴム、ポリビニルアセテート、ゼラチン、アルギン酸ソーダ、トラガカントゴムなどの各種補助剤を使用することができる。

本発明においては、前記した各種製剤を製造す

として製剤化する方法について以下の実施例7～10をもって説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではなく、他の種々の添加物と任意の割合で混合でき、また前述のような他の除草剤などを任意の割合で混合し製剤化することもできる。

なお、化合物Noは、前記の第1表に示したものであり、また実施例中で部とは、すべて重量部を示す。

#### 実施例7（粒剤）

化合物No1の化合物 1部、ラウリルサルフェート 1部、リグニンスルホン酸カルシウム 1部、ベントナイト 30部および白土 67部に水 15部を加えて混練機で混練した後、造粒機で造粒し、流動乾燥機で乾燥して、活性成分1%を含む粒剤を得る。

#### 実施例8（水和剤）

化合物No2の化合物 15部、ホワイトカーボン 15部、リグニンスルホン酸カルシウム 3部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル

るに際して、本発明化合物を0.001%～95%（重量%；以下同じ）、好ましくは、0.01%～90%の範囲で含有するように製剤化することができる。例えば、通常、粉剤、DL粉剤、微粉剤（F）の場合は、0.01%～5%、粒剤の場合は、0.01%～10%、水和剤、乳剤、液剤の場合は、1%～75%の範囲で含有できる。

このように調製された製剤は、例えば、粒剤の場合は、そのまま土壌表面、土壌中または水中に活性成分量として10アール当り0.3g～300g程度の範囲で散布すればよい。水和剤、乳剤およびゾル剤などの場合は、水または適当な溶剤に希釈し、活性成分量として10アール当り0.3～300g程度の範囲で散布すればよい。

また本発明化合物を除草剤として使用するに際して、既知の除草剤、殺虫剤あるいは植物調節剤などと混用して適用性の拡大を図ることができ、また場合によっては、相乗効果を期待することもできる。

前記した一般式（I）の本発明化合物を除草剤

2部、珪藻土 5部およびクレー 60部を粉碎混合機で均一に混合して、活性成分15%を含む水和剤を得る。

#### 実施例9（乳剤）

化合物No19の化合物 20部、ソルボール700H（東邦化学工業株式会社製乳化剤）20部、およびキシレン 60部を混合して、活性成分20%を含む乳剤を得る。

#### 実施例10（粉剤）

化合物No26の化合物 0.5部、無水珪酸微粉末 0.5部、ステアリン酸カルシウム 0.5部、クレー 50部およびタルク 48.5部を均一に混合粉碎して、活性成分0.5%を含む粉剤を得る。

#### 発明の効果

一般式（I）の本発明化合物は、既知の類似化合物に比較し、優れた除草活性と安全性を有する。

すなわち、本発明化合物は、ヒエ、ホタルイ、ヘラオモダカ、コナギ、アゼナ、キカシグサなど



の水田雑草に対して幅広く作用して、これらの雑草に対して10アール当り活性成分として、50gの施用量の処理で多くの雑草をほぼ完全に除草することができる。また、メヒシバ、エノコログサ、シロザ、イヌビユ、イヌタデなどの各種の畑地雑草に対しても、10アール当り活性成分として100gの施用量の処理でほぼ完全に除草することができる。しかも水稻、ダイズ、トウモロコシ、ビート、ナタネ、コムギなどの有用作物には薬害を与えない。その上、人畜毒性や魚毒性もない。したがって、安全に使用できる。

一般式(1)の本発明化合物の除草活性を例証するために試験例1乃至2を示す。

**試験例1 水田雑草に対する除草効果試験および移植水稻に対する薬害試験**

1/5000アールの大きさのワグネルポットに水田土壌(沖積壤土)をつめ、その表層部にヒエ、ホタルイ、ヘラオモダカ、コナギ、アゼナおよびキカシグサの種子を各50粒ずつ均一に播種した。播種1日後に灌水し、水深を2cmに保つ

た。播種3日後に水稻の2.5葉期苗を1株2本植えてポット当り3株移植した。水稻移植1日後に実施例9に準じて調製した乳剤を水で希釈し、ポット当り10ml(活性成分の使用量換算で10アール当り50g相当)を滴下した。

本試験は1薬液濃度区当り2連割で行い、薬剤処理30日後に以下に示す評価の指標に基づいて、除草効果および水稻の薬害程度を調査した。その結果は第2表のとおりである。

除草効果の評価値	除草率(%)
5	100%
4	80~100%未満
3	60~80 "
2	40~60 "
1	20~40 "
0	20 "

薬害の評価値

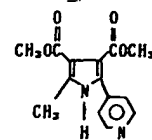
薬害程度
5 枯死
4 薬害大
3 " 中
2 " 小
1 " 僅小
0 " 無

第2表

供試化合物No	除草効果						水稻の薬害
	ヒエ	オシロイ	ヘラオモダカ	コナギ	アゼナ	キカシグサ	
1	5	4	4	4	5	4	0
2	5	4	5	4	4	4	0
3	5	4	5	5	5	4	0
4	5	5	4	5	5	4	0
5	5	4	4	4	4	4	0
6	5	5	4	5	4	4	0
7	5	4	4	5	5	5	0
8	5	5	5	5	4	4	0
9	4	4	5	5	4	3	0
10	5	4	4	4	4	4	0
11	5	4	4	4	4	4	0
12	5	5	5	4	4	4	0
13	5	5	5	4	4	3	0
14	5	5	4	4	4	4	0
15	5	5	5	4	4	4	0
16	5	5	5	5	4	4	0
17	5	5	4	4	4	4	0
18	5	5	4	4	4	4	0
19	5	5	5	5	4	4	0
20	5	5	5	4	4	4	0

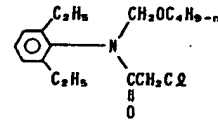
供試 化合物No	除 草 効 果						水稲 の 被害
	ヒ	イ	ア	コ	ア	キ	
21	5	5	4	4	4	4	0
22	5	5	4	5	4	4	0
23	5	4	4	4	4	4	0
24	5	5	5	4	4	4	0
25	5	4	4	4	4	4	0
26	5	5	5	4	4	4	0
27	5	5	5	4	4	4	0
28	5	5	5	4	4	4	0
29	5	5	5	4	4	4	0
30	5	5	5	4	4	4	0
31	5	4	4	4	4	4	0
32	5	4	4	4	3	3	0
33	4	3	4	4	4	3	0
34	5	5	4	4	4	4	0
35	5	4	5	4	4	3	0
36	5	3	4	4	4	3	0
比較薬剤A	3	3	2	2	3	3	3
比較薬剤B	4	4	4	3	3	3	3

比較薬剤A:



(イギリス特許第2194788号公報記載の化合物)

比較薬剤B:



(一般名: ブタクロール)

## 試験例2 畑作雑草に対する除草効果および作物 に対する被害試験

### 1) 雑草に対する除草効果試験

1/5000アールの大きさの素焼製ポットに畑土壌(沖積壤土)をつめ、表層1cmの土壌とメヒシバ、エノコログサ、シロザ、イヌビユ、イヌタデの各種雑草種子それぞれ50粒を均一に混合し、表層を軽く押圧した。播種2日後に実施例9に準じて調製した乳剤を水で希釈し、10アール当り100ℓの処理薬剤(活性成分の施用量換算で10アール当り100g相当)を土壌表面に噴霧して処理した。

本試験は1薬液濃度区当り2連制で行い、薬剤処理30日後に除草効果を試験例1と同様の評価の指標に基づいて調査した。

### 2) 作物に対する被害試験

1/10,000アールの素焼製ポットに畑土壌(沖積壤土)をつめ、各作物の種子(ダイズ5粒、トウモロコシ5粒、ビート10粒、ナタネ10粒およびコムギ10粒をそれぞれ別のポット

に播種し、表層を軽く押圧した。播種1日後に実施例9に準じて調製した乳剤を水で希釈し、10アール当り100ℓの処理薬剤(活性成分量で10アール当り100g相当)を土壌表面に噴霧した。

本試験は1薬液濃度区当り2連制で行い、薬剤処理30日後に各作物に対する被害程度を、試験例1と同様の評価の指標に基づいて調査した。その結果は第3表のとおりである。

第 3 表

供 試 化合物 No	畑作雑草に対する除草効果					作物に対する被害				
	メヒシバ	エノコサ	シロサ	イヌビロ	イヌタデ	ダイズ	トウモロコシ	ビート	ナタネ	コムギ
1	5	5	5	5	5	0	0	0	0	0
2	5	5	5	5	5	0	0	0	0	0
3	5	4	5	5	5	0	0	0	0	0
4	5	5	5	5	5	1	0	0	0	0
5	5	5	5	5	4	0	0	0	0	0
6	4	5	5	5	5	0	0	0	0	0
7	5	4	5	5	5	0	0	0	0	0
8	5	5	5	5	5	0	0	0	0	0
9	4	4	5	5	5	0	0	0	0	0
10	5	4	5	5	5	0	0	0	0	0
11	5	4	4	4	4	0	0	0	0	0
12	5	5	5	5	5	1	0	0	0	0
13	5	5	5	5	5	0	0	0	1	0
14	5	5	4	5	4	0	0	0	0	0
15	5	5	5	5	5	0	0	0	0	0
16	5	5	5	5	5	0	0	0	1	0
17	5	5	5	5	5	1	0	0	0	0
18	5	4	4	5	5	0	0	0	0	0
19	5	5	5	5	5	1	0	0	1	0
20	5	5	4	5	4	0	0	0	0	0
21	5	5	4	5	4	0	0	0	0	0
22	4	5	4	4	4	0	0	0	0	0
23	4	4	4	4	5	0	0	0	0	0

供 試 化合物 No	畑作雑草に対する除草効果					作物に対する被害				
	メヒシバ	エノコサ	シロサ	イヌビロ	イヌタデ	ダイズ	トウモロコシ	ビート	ナタネ	コムギ
24	5	5	5	4	5	0	0	0	1	0
25	5	4	4	4	4	0	0	0	0	0
26	5	5	5	5	5	1	0	0	1	0
27	5	4	4	4	5	1	0	0	0	0
28	5	5	5	5	4	0	0	0	1	0
29	5	5	5	4	4	1	0	0	1	0
30	5	4	5	4	4	0	0	0	0	0
31	4	4	4	4	4	0	0	0	0	0
32	5	4	4	4	4	0	0	0	0	0
33	4	3	4	4	4	0	0	0	0	0
34	5	4	4	4	5	0	0	0	0	0
35	5	5	5	4	5	1	0	0	0	0
36	5	5	5	4	5	1	0	0	0	0
比較薬剤A	3	3	3	3	3	3	3	3	4	3
比較薬剤C	4	3	4	4	4	2	0	1	3	2

比較薬剤Aは第2表と同一である。

